

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-240210

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

---

(51)Int.Cl.

B32B 27/32  
C08J 5/18  
C08L 23/06  
// (C08L 23/06  
C08L 23:20 )

---

(21)Application number : 2000-057201

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 02.03.2000

(72)Inventor : KOIZUKA AKIHISA  
KURAUCHI HIROSHI

---

### (54) FILM FOR PACKAGING FOOD

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyethylene lap film for a food having excellent heat resistance, adhesive properties, drawability, cuttability and molding stability while holding transparency without generating discomfort odor even by using a microwave oven.

SOLUTION: The film for packaging the food comprises a film obtained by biaxially stretching a film obtained by laminating specific ethylene resins each containing low-density polyethylene resin as a main component on both sides of a polypropylene resin layer containing a propylene monopolymer as a main component at a ratio of longitudinal stretch ratio/lateral stretch ratio of a range of 1.1 to 1.5 in a range of 2 to 5 as in the longitudinal direction and the lateral direction with an entire thickness of the film of 5 to 50  $\mu$ m and a thickness of the polypropylene resin layer of 10 to 90% of the entire film thickness.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-240210

(P2002-240210A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002. 8. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B 27/32		B 3 2 B 27/32	E 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18	C E S 4 F 1 0 0
C 0 8 L 23/06		C 0 8 L 23/06	4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 23/06		(C 0 8 L 23/06	
23: 20)		23: 20)	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-57201(P2000-57201)

(22) 出願日 平成12年3月2日 (2000. 3. 2)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 鯉塚 章央

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 倉内 浩

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 食品包装用フィルム

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、透明性を保持しつつ、耐熱性、粘着性、引き出し性、カット性および成形安定性に優れ、かつ電子レンジで使用しても不快な臭いが発生しない食品用ポリエチレン系ラップフィルムを提供する。

【解決手段】 本発明は、プロピレン単独重合体を主成分とするポリプロピレン系樹脂層の両側に低密度ポリエチレン系樹脂を主成分とする特定のエチレン系樹脂を共押出法で積層したフィルムを縦方向および横方向にそれぞれ2～5倍の範囲で、かつ縦方向延伸倍率／横方向延伸倍率の比が1.1～1.5の範囲で2軸延伸したフィルムであって、該フィルムの全体厚みが5～50μmであり、前記ポリプロピレン系樹脂層の厚みがフィルム全体厚みの10～90%であるものを採用することにより達成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 両表面層が低密度ポリエチレン系樹脂を主成分とするエチレン系樹脂からなり、中間層がプロピレン単重合体を主成分とするポリプロピレン系樹脂からなる少なくとも3層の積層体を共押出した後、急冷して原反フィルムとし、該原反フィルムを縦方向および横方向にそれぞれ2～5倍の範囲で、かつ縦方向延伸倍率／横方向延伸倍率の比が1.1～1.5の範囲で延伸して得た2軸延伸フィルムであって、該フィルム全体の厚みが5～50μmであり、かつポリプロピレン系樹脂からなる中間層の厚みがフィルム全体厚みの10～90%の範囲であることを特徴とする食品包装用フィルム。

【請求項2】 両表面層のエチレン系樹脂が低密度ポリエチレン系樹脂 (A) 100重量部に対し、ポリブテン (B) 0.5～20重量部および可塑剤 (C) 0.1～10重量部を含有させたものであることを特徴とする請求項1に記載の食品包装用フィルム。

【請求項3】 両表面層のエチレン系樹脂が低密度ポリエチレン系樹脂 (A) 100重量部に対し、酸化防止剤 (D) 0.01～1重量部を含有させたものであることを特徴とする請求項2に記載の食品包装用フィルム。

【請求項4】 両表面層の低密度ポリエチレン系樹脂 (A) が密度0.920g/cm<sup>3</sup>以下でメルトインデックス0.5～10g/10分の直鎖状低密度ポリエチレンであり、ポリブテン (B) の数平均分子量が500～3000の範囲であることを特徴とする請求項2または3に記載の食品包装用フィルム。

【請求項5】 両表面層のエチレン系樹脂が低密度ポリエチレン系樹脂 (A) にポリブテン (B) および可塑剤 (C) を直接添加して得られるものであることを特徴とする請求項2～4のいずれか1項に記載の食品包装用フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粘着性、引き出し性、光特性、耐熱性、防曇性および成形安定性に優れ、不快な臭いのない食品用ラップフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 食品包装用ラップフィルムは、一般家庭、レストラン等で食品をくんで冷蔵庫、冷凍庫に保存、あるいは電子レンジ（マイクロウェーブ調理器）で加熱するのに用いられている。またラウメン、そば、スープ等の出前に中身の入った食器の上をラップすることにより用いられる。ここで食品をラップするとは、食品の乾燥防止（水分飛散防止）、塵埃侵入防止、食器からの食品の飛び出しを防止する等のためである。このような食品包装用ラップフィルムは、幅20～45cmで紙管に20～100m程度巻装され、紙製カートンボックスに収納されており、この箱の側壁上部に装着されたノギリ刃によって適宜必要量切断されて使用される。

【0003】 このラップフィルムとしては、次の①～⑦

- ①内容物が透視できること、
- ②カートンボックスより手で引き出しやすいこと、
- ③粘着性があること、
- ④電子レンジでの使用の際、フィルムが溶解しない程度の耐熱性を有すること、
- ⑤使用中に曇りを生じないこと、
- ⑥不快な臭いがないこと、および
- ⑦フィルムの切断が容易であることである。

【0004】 現在、主に塩化ビニリデン系樹脂を用いたラップフィルムが使用されているが、切断の際、ノギリ刃に沿って切断されずに斜めに切れてしまうという欠点があり、さらに可塑剤やモノマーのブリードアウトによる毒性や転移の問題、また焼却時に塩化水素等の有害ガスを発生し、これによる酸性雨の問題等環境問題等の面からエチレン系樹脂によるものの開発が活発に行われている。

【0005】 しかし、エチレン系樹脂製ラップフィルムは、伸びやすく、引き裂きにくい、切断時にかなりの引張力を要し、フィルムをうまく引き出せなかったり、カートンボックスが変形したりする。また電子レンジでの使用の際に耐熱性が劣ったり、フィルムの硬強度が低く取り扱いにくい等の問題があり、このため塩化ビニリデン系樹脂に代替し得ず、市場の一部でしか使用されていない。

【0006】 このようなエチレン系樹脂の欠点を改良すべく、特開昭57-96858号公報、および特開昭57-189850号公報には、カット性および耐熱性を満たすことが可能なフィルムとして、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体とプロピレン単重合体との積層フィルムが提案されているが、これらの積層フィルムは粘着性がなく、家庭用ラップフィルムとしては使用できない。また、特開平1-195043号公報にはエチレン-プロピレン共重合体の両面にはエチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体の両表面に、直鎖状低密度ポリエチレン（エチレン-α-オレフィン共重合体）を積層した熱収縮性フィルムが提案されているが、このフィルムも粘着力が低く、電子レンジで熱をかけるのとフィルム同士が癒着し、作業性が悪く、家庭用ラップフィルムとして使用するのには実質上困難である。また、特開平7-52345号公報、特開平7-196738号公報、特開平8-80600号公報、特開平9-29908号公報等には、表面層にエチレン-α-オレフィン共重合体またはプロピレン系樹脂、中間層にポリアミド系樹脂またはエチレン-酢酸ビニル共重合体を使用して粘着性および耐熱性を改良したフィルムが提案されている。

【0007】また、特開平8-25596号公報には結晶性プロピレン系樹脂フィルム層の片面または両面にエチレン-プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体と直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる層を積層した、粘着性および耐熱性に優れたフィルムが提案されている。しかしながら、前者については、異質の材料を同時に成形するため、成形が困難であり、また装置も煩雑となる。後者については、粘着性が必ずしも十分ではない。一方、粘着性を改良するために添加される一部の添加剤により不快な臭いが生じることがある。安全衛生上の問題はないが、不快感があり、食品用のラップフィルムの用途としては、大きな問題である。またカット性（フィルムの切断性）が良くない等の問題がある。

【0008】そこで、本出願人は、従来のラップフィルムが有する上述の問題点を解決した包装用フィルムとして、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体樹脂層の両側に低密度ポリエチレン樹脂を共押出法で積層したものを、縦方向および横方向にそれぞれ2～5倍の範囲で、かつ縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比が1.1～1.5の範囲で二軸延伸して得られるラップフィルムを先に提案した（特願平10-267128号明細書を参照）。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記ラップフィルムは、粘着性、引き出し性、カット性、耐熱性および防曇性に優れ、かつ不快な臭いもなく、食品包装用フィルムとして十分実用に供し得るものであったが、電子レンジで加熱した場合にフィルムが溶けたり、破れたりするのを防止するために、さらに優れた耐熱性を有する食品用ラップフィルムの出現が強く望まれていた。その上、該ラップフィルムの両表面層を構成するエチレン系樹脂の調製に際して、均一な組成物を得るために、あらかじめ原料成分の一部を混合してマスターバッチを作製した後、このマスターバッチと残りの原料成分を、押出機等を用いて溶融混練する方法を採用しており、10重量%程度の高濃度の液体を含有した非常にべとつきのある状態の樹脂を取り扱うため、樹脂同士が凝集し、供給タンクから押出機までの移送が困難であり、その結果として押出機への樹脂の食い込み不良による吐出変動が発生し、安定したフィルム成形ができないという問題もあった。本発明は、上述したような状況に鑑み、粘着性、引き出し性、カット性、耐熱性、防曇性および成形安定性に優れ、かつ不快な臭いのないラップフィルムの提供を目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題が解決された食品用ラップフィルムを製造すべく鋭意検討を重ねた結果、プロピレン単独重合体を主成分とするポリプロピレン系樹脂層の両側に、エチレン系樹脂を共押出法で積層したものを、二軸延伸することにより、

好ましくは、さらに両表面層のエチレン系樹脂を構成する所定量のポリブテンと可塑剤からなる均一溶液を所定量の低密度ポリエチレン系樹脂に直接添加することにより、上記問題点が解消され、粘着性、引き出し性、カット性、耐熱性、防曇性および成形安定性に優れ、かつ不快な臭いのない食品包装用フィルムが得られること、特に驚いたことに、上述の本出願人が先に提案したマスターバッチを使用する方法に比べてはるかに少ないポリブテンの添加量で同等の粘着性を有するフィルムが得られることを見い出して本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明の要旨は、両表面層が低密度ポリエチレン系樹脂を主成分とするエチレン系樹脂からなり、中間層がプロピレン単独重合体を主成分とするポリプロピレン系樹脂からなる少なくとも3層の積層体を共押出した後、急冷して原反フィルムとし、該原反フィルムを縦方向および横方向にそれぞれ2～5倍の範囲で、かつ縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比が1.1～1.5の範囲で延伸して得た2軸延伸フィルムであって、該フィルム全体の厚みが5～50 $\mu$ mであり、かつポリプロピレン系樹脂からなる中間層の厚みがフィルム全体の厚みの10～90%の範囲であることを特徴とする食品包装用フィルムに存する。

#### 【0012】

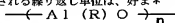
【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳しく説明する。本発明の食品包装用フィルムの両表面層を構成するエチレン系樹脂は、低密度ポリエチレン系樹脂(A)を主成分とする樹脂組成物である。上記低密度ポリエチレン系樹脂(A)に制限はなく、直鎖状低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレンおよびこれらの混合物を挙げることができる。この低密度ポリエチレン系樹脂

(A)の所要物性は用途、条件等に応じて選定すればよいが、通常、直鎖状低密度ポリエチレンとしてはメルトインデックス0.5～10g/10分、密度0.920g/cm<sup>3</sup>以下のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が、高圧法低密度ポリエチレンとしてはメルトインデックス0.5～10g/10分、密度0.930g/cm<sup>3</sup>以下のエチレン単独重合体が好適である。また、混合物としては前記直鎖状低密度ポリエチレン97～90重量部と前記高圧法低密度ポリエチレン3～10重量部の混合物が好適である。なお、ここにいうメルトインデックスはJIS K6758に準拠し、190℃、2.16kg荷重で測定したものである。前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)の密度が上記限定範囲の上限界を越えると、柔軟性、透気性などが劣るようになる。また、メルトインデックスが0.5g/10分未満では厚みムラが生じ易く、延伸性に劣るようになるし、10g/10分を越えると、シール部のシール強度不足やフィルムの強度不足が生じようになり、成形性も悪化するようになる。

【0013】本発明に使用される低密度ポリエチレン系

樹脂 (A) としては、前記直鎖状低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレンおよびそれらの混合物の中でも直鎖状低密度ポリエチレンが好ましく、シングルサイト触媒より製造され得る、短鎖分岐を有する直鎖状低密度ポリエチレン (直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体) (a<sub>1</sub>) が特に好ましい。この直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (a<sub>1</sub>) は、前記密度およびメルトインデックスに加え、さらに下記特性 (1) 190℃、10.0 k g 荷重におけるメルトインデックス (M<sub>190</sub>) と前記 190℃、2.16 k g 荷重におけるメルトインデックス (M<sub>2.16</sub>) との比 (M<sub>190</sub>/M<sub>2.16</sub>) が 1~2.0、(2) 分子重分布 (Mw/Mn) が 2.0~4.0、(3) ヒカト軟化点度が 80~105℃、(4) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定される融点、または複数個あり、かつ 1 個の場合はその融点、また複数個ある場合はそれら融点の内、最高融点が 100~120℃の範囲であること、(5) 前記 DSC による測定により得られた融解曲線において、融点 (吸熱メインピーク) より 10℃低い温度以下の吸熱面積が全吸熱面積の 50% 以下、および (6) 最高融点の結晶融解熱量 (H<sub>c</sub>) と全結晶融解熱量 (H<sub>t</sub>) との比が 0<H<sub>c</sub>/H<sub>t</sub>≤0.40 を有するものである。

【0014】前記直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (a<sub>1</sub>) は、シングルサイト触媒の存在下にエチレンと炭素数 3~12 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合することにより製造することができる。前記炭素数 3~12 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1 などが挙げられる。前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (a<sub>1</sub>) 中の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰返し単位は、好ま\*



【0018】(ただし式中、R は炭素数 1~10 の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子および/または RO 基 (R は前記に同じ) で置換されたものを含む。n は重合度であり、5 以上、好ましくは 10 以上である。) であり、具体例として、R がそれぞれメチル基、エチル基およびイソブチル基であるメチルアルモキシラン、エチルアルモキシランおよびイソブチルエチルアルモキシランなどが挙げられる。

【0019】また、メタロセン化合物との組み合わせで用いられるイオン性化合物は、一般式、Q<sup>+</sup>・Y<sup>-</sup> で示される化合物である。ここで、Q<sup>+</sup> は有機化合物、有機金属化合物、あるいは無機化合物の酸性のカチオン、またはルイス塩基とプロトンからなるブレンステッド酸であり、メタロセン配位子のアニオンと反応してメタロセンのカチオンを生成することができる。また、アニオン成分である Y<sup>-</sup> としては、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物

\*しくは 20 モル% 以下の範囲、より好ましくは 0.1~1.5 モル% の範囲、さらに好ましくは 1~1.2 モル% の範囲で含まれている。また、 $\alpha$ -オレフィンは、前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体中に単独で存在していてもよく、あるいは二種以上含まれていてもよい。

【0015】前記シングルサイト触媒としては、周期律表第 IV 族または第 V 族遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウム化合物および/またはイオン性化合物の組み合わせが用いられる。周期律表第 IV 族または第 V 族遷移金属としては、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) およびバナジウム (V) などが好ましい。そしてそのメタロセン化合物としては、ジメチルシリル (2, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエンル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエンル) ハフニウムジクロライド等の珪素架橋型メタロセン化合物、エチレンビスインデニルジルコニウムジクロライド、エチレンビスインデニルハフニウムジクロライド等のインデニル系架橋型メタロセン化合物など、少なくとも 1 個のシクロペンタジエンル基、置換シクロペンタジエンル基、ヒドロカルビル珪素などによって架橋されたもの、さらにシクロペンタジエンル基が酸素、窒素および燐原子により架橋されたものを配位子とする公知のメタロセン化合物のいずれも使用できる。

【0016】また、メタロセン化合物との組み合わせで用いられる有機アルミニウム化合物としては、下記一般式 (1)

【0017】

【化 1】

(1)

アニオン、有機燐化合物アニオン、有機砒素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオン等が挙げられる。それらの具体例としては、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートアニオンとトリフェニルカルボニウムカチオンあるいはジアルキルアニリニウムカチオンとのイオン性化合物がある。

【0020】前記シングルサイト触媒によるエチレンの (共) 重合方法としては、良く知られた各種の方法を採用でき、不活性ガス中での流動床式気相重合あるいは攪拌式気相重合、不活性溶媒中でのスラリー重合、モノマーを溶媒とするバルク重合などが挙げられる。

【0021】本発明において、両表面層を構成するエチレン系樹脂は、以上述べた低密度ポリエチレン系樹脂 (A) を主成分とするものであるが、添加剤としてポリブテン (B) および可塑剤 (C) を含有させることで、ラップフィルムとして優れた性能、すなわち粘着性、耐熱性等を示すようになる。具体的には、前記低密度ポリ

エチレン系樹脂 (A) 100重量部に対し、ポリブテン (B) 0.5~20重量部および可塑剤 (C) 0.1~10重量部を添加すればよい。

【0022】前記 (B) 成分であるポリブテンは増粘剤として作用し、フィルムに優れた粘着性を付与する。このポリブテンの配合量は、前記 (A) 成分である低密度ポリエチレン系樹脂 100重量部に対して 0.5~20重量部、好ましくは 1~15重量部、さらに好ましくは 1.5~10重量部とする。配合量が 0.5重量部より少ないと、十分な増粘性を示さず、逆に 20重量部を越えると、多量のブリーディングによるべつつきが生じ、また、耐熱性が低下するので好ましくない。なお、ここで用いるポリブテンの物性は、配合量、他成分の種類、目的とする組成物の用途等に応じて適宜定めることができる。特に制限はないが、通常は数平均分子量 5000~3000、好ましくは 600~2500、さらに好ましくは 700~1500 の範囲のものが使用される。もちろん、分子量分布の異なるものを 2 種以上併用してもよい。

【0023】前記 (C) 成分である可塑剤としては、アセチルモノグリセリドが挙げられる。このアセチルモノグリセリドは、前記ポリブテン (B) と併用することにより、フィルムの粘着性を増大させる。また、増粘剤としての前記ポリブテン (B) から来る紙管からの引き出し性の悪化を防止する。また蒸気が付着しても曇りにくいという防曇性の効果もある。さらにまた臭いもない。このアセチルモノグリセリドとは、グリセリンの水酸基のうち、1個が炭素数 8~22 の高級脂肪酸等の脂肪酸でエステル化され、少なくとも 1個がアセチル化された化合物である。高級脂肪酸としては炭素数 8~22 の脂肪酸であれば、飽和でも不飽和でもよく、通常炭素数 10~18 の脂肪酸であることが好ましい。

【0024】前記アセチルモノグリセリドとしては、例えば、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノパルミテート、グリセリンジアセトモノオレレート、グリセリンジアセトモノステアレート、グリセリンモノアセトモノステアレートなどを挙げることができる。特にグリセリンジアセトモノラウレートが好ましい。このアセチルモノグリセリドの配合量は、前記 (A) 成分である低密度ポリエチレン系樹脂 100重量部に対して 0.1~10重量部、好ましくは 0.2~5重量部、さらに好ましくは 0.5~2重量部とする。配合量が 0.1重量部より少ないと、前述したような (B) 成分であるポリブテンとの相乗効果が起こらず、逆に 10重量部を越えると、多量のブリーディングによるべつつきが生じたり、また、得られるフィルムにゲルが多発することがあるので好ましくない。

【0025】また、本発明の食品包装用フィルムの両表面層を構成する前記エチレン系樹脂には、フィルム成形時の樹脂焼け防止のために、酸化防止剤 (D) を添加す

ることが好ましい。この酸化防止剤としては、フェノール系やリニン系のものを好ましく挙げることができるが、特にこれらの併用が好ましい。フェノール系酸化防止剤としては、例えば、6-*t*-ブチル-3-メチルフェニル誘導体、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、アルキル化ビスフェノール、ステアリルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2'-メチレンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ステアリル-β-(3, 5-ジ-4-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 1, 3, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) メタン、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス-(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス-(2-ヒドロキシエチル)-*s*-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-トリオンと 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナミック酸とのトリエステル、1, 6-ヘキサジオール-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート)、2, 2'-チオエチレンビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート)、N, N'-ヘキサメチレンビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナミック酸)、トリエチレンジクロール-ビス-(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン)、トリス-β-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、イソシアヌレートなどが挙げられる。これらフェノール系酸化防止剤は分子量が 500 以上、好ましくは 690 以上の化合物である。

【0026】前記リニン系酸化防止剤としては、例えば、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,

4'-ビフェニレンジホスファイト、トリスノルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ジ(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルソデシルホスファイト、トリス(ノルフェニル)ホスファイト亜リン酸ソーダ、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。

【0027】前記(D)成分である酸化防止剤の添加量は、前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)100重量部に対して0.01~1重量部、好ましくは0.01~0.5重量部、さらに好ましくは0.02~0.3重量部とする。添加量が0.01重量部未満であると、前記エチレン系樹脂の酸化防止効果が小さくなり、成形時に樹脂焼けが起こり、得られたフィルムにゲルが多発する傾向がある。また、1重量部を越えると、得られるフィルムが発色したり、臭いの原因となるばかりでなく、酸化防止剤が経時的にブリーディングしてフィルム外観を損ねるおそれがある。

【0028】さらに本発明においては、両表面層を構成する前記エチレン系樹脂全体の密度調整剤として、また前記(D)成分である酸化防止剤が前記直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>1</sub>)中に均一に混合分散するように、該酸化防止剤とのマスターバッチのベース樹脂として、前記(a<sub>1</sub>)成分とは異なる直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>2</sub>)を添加してもよい。この直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>2</sub>)は、シングルサイト触媒の存在下に、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1等、炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィン1種または2種以上とを前述した公知の方法で共重合することにより製造され得る。短鎖分岐を有する直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であって、(1)該共重合体中の炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィン含有量が好ましくは20モル%以下、より好ましくは0.1~1.5モル%、さらに好ましくは1~12モル%、(2)密度が0.890~0.925 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.910~0.920 g/cm<sup>3</sup>、(3)190℃、2.16 kG荷重におけるメルトインデックス(MI<sub>2.16</sub>)が0.5~20 g/10分、好ましくは0.5~10 g/10分、(4)190℃、10.0 kG荷重におけるメルトインデックス(MI<sub>10.0</sub>)と上記MI<sub>2.16</sub>との比[(MI<sub>10.0</sub>)/(MI<sub>2.16</sub>)]が1~20、(5)分子重量分布(Mw/Mn)が2.0~4.0、(6)ビカット軟化点が80~105℃、(7)示差走査型熱量計(DSC)により測定される融点が複数個あり、かつ複数個ある融点の内、最高融点が100~120℃の範囲であること、(8)前記DSCによる測定により得られた融解曲線において、融点(吸熱メインピー

ク)より10℃低い温度以下の吸熱面積が全吸熱面積の50%以下、および(9)最高融点の結晶融解熱量(H<sub>1</sub>)と全結晶融解熱量(H<sub>T</sub>)との比が0<H<sub>1</sub>/H<sub>T</sub>≤0.40の特性を有するものが好ましい。なお、前記シングルサイト触媒としては、前述の(a<sub>1</sub>)成分の場合と同様のものが使用され得る。

【0029】前記(a<sub>2</sub>)成分である直鎖状低密度ポリエチレンの配合量は、前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)100重量部に対し、1~5重量部、好ましくは2~4重量部であればよい。配合量が1重量部より少ないと、成形時の樹脂焼けやゲル発生の抑止効果が十分に発揮されないおそれがあるし、逆に5重量部より多いと、フィルムの発色または臭いの原因になる場合があり、いずれの場合も望ましくない。

【0030】次に、本発明の食品包装用フィルムの中間層を構成するポリプロピレン系樹脂について述べる。このポリプロピレン系樹脂は、プロピレン単重合体を主成分とする樹脂組成物である。具体的には、プロピレン単重合体100重量部に對して、後述する低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を5~40重量部、好ましくは10~30重量部含有させたものが好ましい。この低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の含有量が前記プロピレン単重合体100重量部に對して5重量部未満のものは、フィルムの柔軟性、衝撃強度、透明性、成形性等が劣ってくるほか、表面層を構成する前記エチレン系樹脂や接着層を構成する樹脂との層間接着力が低下するおそれがあり、望ましくない。また逆に、低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の含有量が前記プロピレン単重合体100重量部に對して40重量部を越えると、フィルムの耐熱性、延伸性が低下するおそれがあり、望ましくない。

【0031】前記プロピレン単重合体は、大部分が沸騰n-ヘプタン不溶性のアイソタクチック構造のホモポリプロピレンであり、押出成形用、射出成形用、ブロー成形用として市販されている結晶性ホモポリプロピレンが使用され得る。この結晶性ホモポリプロピレンは、通常、密度が0.890 g/cm<sup>3</sup>以上のものが好ましい。

【0032】前記プロピレン単重合体は、市販品を用いてもよいし、また、製造して用いてもよい。プロピレン単重合体を製造して用いる場合、その方法は特に制限されるものではなく、公知の結晶性ポリプロピレンの製造方法で製造することができる。例えば、マグネシウム、チタン、ハロゲン原子および電子供与性化合物(例えば、エステル類、チオエステル類、アミン類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸アンhydride類、有機珪素化合物等の酸素、窒素、燐、イオウ、珪素など)を含有する有機化合物)からなる固体触媒成分、有機アルミニウム化合物(トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウム

モノハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド等)、アルコキシ基含有芳香族化合物(m-メトキシトルエン、o-メトキシフェノール等のモノアルコキシ芳香族化合物、o-ジメトキシベンゼン、m-ジメトキシベンゼン等のジアルコキシ芳香族化合物、1, 3, 5-トリメトキシベンゼン等のトリアルコキシ芳香族化合物等)と、必要に応じて電子供与性化合物を加えた触媒系を用い、気相一段重合法、スラリー一段重合法、気相多段重合法、スラリー多段重合法などの方法によって、プロピレンを単独で重合することにより製造される。

【0033】また、前記プロピレン単独重合体は、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸および/またはそれらのエステル、酸無水物、金属塩等の誘導体、不飽和物のアミド、アミノ化合物、グリシジルメタアクリレート、ヒドロキシメタアクリレート等を用いて、二軸混練機などを用いた公知の方法により変性されたものも使用することができる。これら変性されたものでは、無水マレイン酸、無水イタコン酸により変性されたものが好適であり、無水マレイン酸により変性されたものがより好適である。

【0034】一方、前記低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、密度が0.870~0.905 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.880~0.900 g/cm<sup>3</sup>で、190℃、2.16 kg 荷重におけるメルティンデックス(MI<sub>21.6</sub>)が0.1~10 g/10分、好ましくは0.2~6 g/10分であり、またビカッ軟化点が通常80℃以下、好ましくは75℃以下、より好ましくは70℃以下、さらに好ましくは60℃以下で、結晶化度(X線法)が5~40%、好ましくは5~30%である、エチレンと炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体が好適に使用される。

【0035】上記エチレンと共重合される炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1あるいはこれらの混合物が挙げられるが、特に炭素数3~5の $\alpha$ -オレフィン、とりわけブテン-1が好ましい。

【0036】前記低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体として、例えば三井化学(株)製のタフマーA4085、タフマーA1575等の商品名で販売されているものを例示できる。また、その製造法は、三塩化バナジウム、モノエトキシ二塩化バナジウム、トリエトキシバナジウム、バナジウムオキシジエチルアセチルアセトート、バナジウムトリアセチルアセトート等のバナジウム化合物と、実験式、R'-AlX<sub>3</sub>。(ただし、R'はアルキル基のような炭化水素基であり、Xは水素、塩素または炭素数2~4のアルコキシ基であり、0<m≤3である。)で示される有機アルミニウム化合物からなる触媒

を用い、エチレンと上述の炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンを溶媒の存在下に共重合させる方法が好適であるが、これに限定されるものではない。

【0037】前記低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体において、密度が0.870 g/cm<sup>3</sup>未満のものではフィルムの機械的強度やヒートシール強度が低下し、かつ表面にべとつきが生じブロッキングを起こし易い。逆に0.905 g/cm<sup>3</sup>を越えると、フィルムの透明性が低下するおそれがある。また、メルティンデックス(MI<sub>21.6</sub>)が0.1 g/10分未満のものでは、ヒートシール強度が低下し、10 g/10分を越えると、フィルムのブロッキング性が悪くなり、かつ機械的強度が低下する傾向がある。さらに、結晶化度が5%未満のものは、表面にべとつきが生じ、フィルムがブロッキングを起こし易くなるし、40%を越えるものでは、十分なヒートシール強度が得られず、望ましくない。

【0038】本発明において、以上述べたプロピレン単独重合体および低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を含むポリプロピレン系樹脂の所要物性は、用途、条件等に応じて選定すればよいが、通常、メルトフローレート0.5~10 g/10分、密度0.89~0.92 g/cm<sup>3</sup>のものが好適である。なお、ここにいいうメルトフローレートはJIS K6758に準拠し、230℃、2.16 kg 荷重で測定したものである。

【0039】さらに、本発明の中間層を構成するポリプロピレン系樹脂には、フィルム成形時の樹脂焼け防止のために、必要に応じて前記プロピレン単独重合体100重量部に対して酸化防止剤を0.01~0.5重量部、好ましくは0.02~0.3重量部含有させても構わない。酸化防止剤としては、両表面層のエチレン系樹脂に添加され得る前記酸化防止剤(D)と同様のものが使用できる。また、この場合、該(D)成分が前記プロピレン単独重合体中に均一に混合分散するように、前記直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>2</sub>)を該(D)成分とのマスターバッチのベース樹脂として使用するのを妨げない。なお、前記(a<sub>2</sub>)成分の使用量は、マスターバッチ中の前記(D)成分の含有量が3~10重量%、好ましくは3~8重量%となるような量であればよい。

【0040】ところで、本発明の食品包装用フィルムは少なくとも3層の層構成を有するもので、例えば表面層/中間層/裏面層(裏面層)の3層からなっている。もちろん、表面層と中間層および/または裏面層と中間層との間に接着層を設けてもよい。かかる接着層としては、表面層(裏面層をも含む)と中間層とを接着することのできるものであれば、使用可能である。例を挙げれば、表面層に使用する前記エチレン系樹脂に近い組成を有するもの、例えば、前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)に適当量の前記ポリブテン(B)と前記可塑剤(C)を混合したものや、中間層に使用する前記ポリブ



ロピレン系樹脂に近い組成を有するもの、例えば、前記プロピレン単独重合体に適当量の前記低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を混合したものが好適に使用される。もちろん、前記(a<sub>1</sub>)成分や前記(a<sub>2</sub>)成分とは異なる直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>3</sub>)を主成分とするエチレン系樹脂組成物であってもよい。

【0041】前記(a<sub>1</sub>)成分である直鎖状低密度ポリエチレンは、密度が0.910~0.945 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.915~0.940 g/cm<sup>3</sup>であり、190℃、2.16 kg荷重におけるメルトインデックス(MI<sub>2.16</sub>)が0.1~10 g/10分、好ましくは0.5~5 g/10分である直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体である。

【0042】前記(a<sub>1</sub>)成分の密度が0.910 g/cm<sup>3</sup>未満の場合は、得られるフィルムの剛性が小さく、かつ腰が柔らかくなる他、耐熱性も低下するので好ましくない。一方、0.945 g/cm<sup>3</sup>を越えると、得られるフィルムの機械的強度、特に衝撃強度が低下するばかりか、延伸性が悪くなり透明性に劣るものとなるおそれがあり好ましくない。また、前記(a<sub>1</sub>)成分のMI<sub>2.16</sub>が0.1 g/10分より小さいものでは、熔融粘度が高く成形性に劣るので好ましくないし、10 g/10分を越えるものでは、熔融粘度が低すぎて成形性に劣る上に、得られるフィルムの機械的強度が低下するので好ましくない。

【0043】ここで前記(a<sub>3</sub>)成分は、直鎖状の主鎖に適当数の短鎖分岐を導入させたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であり、公知の方法、すなわち、主鎖炭素としての遷移金属化合物(チタン、バナジウム等の化合物)、助触媒としての有機金属化合物(例えば、有機アルミニウム化合物)および担体(例えば、珪素、チタン、マグネシウム等の酸化物)からなるチーグラー触媒やクロム系触媒の存在下で、エチレンと $\alpha$ -オレフィンを中圧もしくは低圧下、または場合によっては高圧下で、重合させて得られる。重合は、スラリー重合、気相重合、高温溶解重合などの種々の方法において行われる。

【0044】前記エチレンと共重合される $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、オクタデセン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1などの炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン、あるいはこれらの混合物が挙げられるが、これらの中でも炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。これら共重合体中の $\alpha$ -オレフィン含有量は、好ましくは20モル%以下、より好ましくは3~15モル%である。

【0045】本発明においては、前記(a<sub>3</sub>)成分として、前述した範囲の密度およびメルトインデックスを有

する他、さらに下記特性(1)結晶化度(X線法)が40~80%、(2)示差走査型熱量計(DSC)により測定される融点が複数個あり、かつ複数個ある融点の内、最高融点が120~128℃の範囲であること、および(3)最高融点の結晶融解熱量(H<sub>1</sub>)と全結晶融解熱量(H<sub>T</sub>)との比が0<H<sub>1</sub>/H<sub>T</sub>≤0.40を有するものがより好適に使用される。具体的には、ワルトゼックス、ネオゼックス(三井化学(株)製)、ダウレックス(ダウケミカル社製)、NUC-ポリエチレン-L、タフセン(日本ユニカー(株)製)等の市販品が挙げられる。

【0046】本発明において、接着層を構成する前記樹脂には、前記両表面層や中間層の場合と同様、必要に応じて、主成分の樹脂100重量部に対して、前述の酸化防止剤(D)を0.01~1重量部、好ましくは0.01~0.5重量部、さらに好ましくは0.02~0.3重量部含有させても構わない。前記酸化防止剤(D)の添加量が前記主成分の樹脂100重量部に対して0.01重量部未満であると、接着層を構成する樹脂の酸化防止効果が小さくなり、フィルム成形時に樹脂焼けが起こり、フィルムにゲルの発生が多くなる傾向があるし、1重量部を越えると、得られるフィルムが発色したり、臭い原因となるばかりでなく、前記酸化防止剤(D)が経時的にブリーディングしてフィルム外観を損ねるおそれがある。

【0047】また、上記酸化防止剤(D)の添加に際しては、前記両表面層や中間層の場合と同様、接着層を構成する樹脂全体の密度調整、および、前記酸化防止剤(D)が前記主成分の樹脂中に均一に混合分散するようにマスターバッチのベース樹脂としての使用を目的として、前記直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>3</sub>)を添加することを妨げない。前記(a<sub>3</sub>)成分の添加量は、前記主成分の樹脂100重量部に対して1~5重量部、好ましくは2~4重量部の範囲で、マスターバッチ中の前記(D)成分の含有量が3~10重量%、好ましくは3~8重量%となるように調整すればよい。上記添加量が前記主成分の樹脂100重量部に対し1重量部より少ないと、剛性が小さく腰の柔らかいフィルムとなったり、またフィルム成形時の樹脂焼けやゲル発生を抑止効果が十分に発揮されないおそれがある。一方、前記主成分の樹脂100重量部に対し5重量部より多いと、フィルムの機械的強度や透明性などが低下する傾向がある。

【0048】さらに、本発明の両表面層、中間層およびまたは接着層に使用するポリオレフィン系樹脂組成物には、通常使用する程度の耐熱安定剤、耐候安定剤、滑剤(高級脂肪酸アミド系、高級脂肪酸エステル系、ワックス系等)、帯電防止剤(多価アルコールの脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤、アルキルベンゼン系ホスホン酸塩等の陰イオン界面活性剤、脂肪酸アミン塩、第4級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤、イミダゾリ

ン型、ベタイン型等の両性界面活性剤等)、核剤(芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸、安息香酸、ジベンジリデンソルビトール、無水珪酸、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム等)、充填剤(アルミナ、クレイ、マイカ、酸化チタン等)、カップリング剤(シラン系、チタネート系、クロム系、アルミニウム系等)、粘着性付与剤(ヒマン脂誘導体、ポリブテンの低分子粘稠物質、ソルビタン高級脂肪酸エステル等)、分散剤(ピスマード系分散剤、ワックス系分散剤、有機金属塩系分散剤等)、離型剤、無滴剤、汚染防止材、抗菌剤、着色剤(顔料、染料等)などの公知の添加物を含有させてもよい。さらにまた、ポリエチレンワックスや、石油樹脂、テルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジン系樹脂およびこれらの水添物系誘導体などの他の樹脂、あるいはスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体やこの水添物のスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体やこの水添物のスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体、エチレンプロピレンゴム、アイオノマーなどの熱可塑性エラストマーなどを含有させてもよい。これら添加剤の添加量は、得られるフィルムが有する特性を損なわない範囲であり、通常0.0005~5重量%程度である。

【0049】本発明において、両表面層および中間層、場合によっては接着層に使用前記ポリオレフィン系樹脂組成物は、これら組成物を構成する前記の各成分(例えば両表面層に使用前記エチレン系樹脂がであれば、前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)、ポリブテン(B)および可塑剤(C)の他、必要に応じて配合される直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>2</sub>)および酸化防止剤(D))を前述した配合割合で機械的に混合することによって製造することができる。機械的に混合する方法として、例えば、一般に使用されているタンブラーやヘンシェルミキサーのような混合機を使用してドライブレンドする。あるいはパンバッドミキサー、ニーダー、ロールミルおよびスクリー式押出機(一軸押出機、二軸押出機等)のような溶融混練機を用いて溶融混練する方法などが挙げられるが、混合に際して各成分が分散不良を起こさないように十分注意を払う必要がある。

【0050】また、上記機械的混合に際して、あらかじめ一部の成分をドライブレンドし、続いて、得られた混合物と残りの成分を溶融混練する、いわゆるマスターバッチを使用することによって一層均質な組成物を得ることができる。したがって前述のように、本出願人が先に提案した特願平10-267128号明細書に記載の方法によれば、両表面層に使用前記エチレン系樹脂の調製に際して、前記ポリブテン(B)と前記可塑剤(C)を予め前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)に混練したマスターバッチを使用している。しかしながら、前記ポリブテン(B)や可塑剤(C)は常温では液体であるこ

とから、10重量%程度の高濃度の液体を含有した非常にべとつきのある状態の樹脂を取り扱うことになり、樹脂同士が凝集し、例えば前記押出機を用いて溶融混練する方法を採用した場合、供給ポンプから押出機までの移送が困難となり、その結果、押出機への樹脂の食い込み不良による吐出変動が発生して成形不良の原因となっている。そして、このことが包装用多層フィルムの量産に対する障害となっている。本発明では、両表面層に使用するエチレン系樹脂の調製に際して、前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)に前記ポリブテン(B)および前記可塑剤(C)を直接添加することが好ましい。例えば、前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)の所定量を押出機に供給して溶融混練する一方、予め、液状の前記ポリブテン(B)および可塑剤(C)の所定量を機械的に攪拌混合して調製した均一混合溶液を前記押出機の途中に添加する方法が好ましい。これにより、特願平10-267128号明細書に記載のマスターバッチを使用する方法における上述の問題点を解決することができる。また、驚くべきことに、上記マスターバッチを使用する方法と比べてはるかに少ないポリブテン(B)の添加量で、該マスターバッチを使用する方法と同等の粘着性を有するフィルムが得られる。この理由は定かでないが、前記ポリブテン(B)を押出機の途中に添加することにより、フィルムの表面層部分にポリブテンが多く存在することによるのではないかとと思われる。

【0051】さらに、両表面層や場合によっては接着層に使用前記ポリオレフィン系樹脂組成物の調製に際して、前記酸化防止剤(D)は、前述したように、前記直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>2</sub>)とあらかじめドライブレンドしてマスターバッチを作製し、このマスターバッチと残りの成分とを溶融混練することが、前記酸化防止剤(D)の均一な分散混合を短時間で行う観点から好ましい。前記マスターバッチの組成としては、前述したように、前記酸化防止剤(D)と前記(a<sub>2</sub>)成分との合計量中に占める前記酸化防止剤(D)の組成割合が3~10重量%、好ましくは5~8重量%の範囲であることが好ましい。マスターバッチ中に占める前記酸化防止剤(D)の比率が上述の範囲を逸脱すると、該酸化防止剤(D)の分散不良により、フィルム成形時の樹脂焼けやゲル発生を抑止効果が十分に発揮されなかったり、また臭いやフィルムの外観不良が発生したりする可能性がある。なお、両表面層および中間層、場合によっては接着層に使用前記ポリオレフィン系樹脂組成物の調製に際し、各成分を上述した方法で機械的に混合する場合の順序については、前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)へのポリブテン(B)および可塑剤(C)の直接添加、および前記直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>2</sub>)と酸化防止剤(D)のマスターバッチ作製を除き特に限定されない。

【0052】次に、本発明の食品包装用フィルムは、上

述のようにして製造されたエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂とを特定の共押出成形によって、少なくとも2種3層の層構成、例えばエチレン系樹脂/ポリプロピレン系樹脂/エチレン系樹脂の積層体からなる原反フィルムを成形し、次いで該フィルムをその縦、横両方向に二軸延伸することにより、成形される。延伸の順序に特に制限はなく、縦と横、いずれが先でも構わないし、縦、横同時延伸でもよい。中でも縦、横同時延伸が好ましく、特にチューブラー同時二軸延伸が好ましい。

【0053】該共押出成形としては、Tダイ成形法または水冷式インフレーション成形法が適用される。すなわち、前述のエチレン系樹脂およびポリプロピレン系樹脂、場合によってはさらに接着層を構成する前述のポリオレフィン系樹脂組成物を釜の押出機によりそれぞれ加熱溶融し、多層膜状ダイから、例えば190〜210℃の押出温度でもって押出し、直ちに冷却水等の液状冷媒により急冷固化させてチューブ状原反とするなど、溶融押出された樹脂を前記成形法により急冷することによって、通常よく用いられる空冷式インフレーション成形法と比較して、より透明性及び延伸性に優れたフィルムが得られる。原反成形時、急冷を行うことで結晶化度を低く抑えることができ、それが透明性、延伸性を向上させる。本発明においては、空冷式インフレーション成形法も使用可能であるが、冷却効果が小さいため、延伸時の破断が発生することがあるので充分な注意が必要である。特に、横方向の延伸時に破れ易いので細心の注意が必要である。水冷式インフレーション成形法の場合は、50℃以下、好ましくは30℃以下の温度の冷却水に接触させて冷却すればよい。

バブル内圧 (mmHg) = 25 × ゲージ荷重 (kgG) - 17.5 (I)

【0057】バブル内圧が1.5 kgG未満であると、延伸張力が低下して延伸の効果が減少し、フィルムの強度が劣るようになる傾向があり、一方バブル内圧が7 kgGを超えると、延伸張力が過大となってフィルムの破断、すなわちバブルのパンクの頻度が多くなるおそれがあるし、破断に至らないまでもフィルムに延伸ムラが生じるおそれがある。

【0058】前記チューブラー同時二軸延伸処理における延伸温度としては、常温(20℃)から、両表面層および場合によっては接着層に使用される前記各種ポリエチレン系樹脂の融点の内、最も低い温度(T<sub>1</sub>)以下の温度まで可能であるが、通常20℃以上、かつT<sub>1</sub>より約10℃低い温度以下、望ましくは70℃以上、かつT<sub>1</sub>より約20℃低い温度以下の温度範囲が好適であり、具体的に70〜110℃、好ましくは70〜100℃であることが好ましい。なお、ここで言う延伸温度とは、延伸時、フィルムの収縮応力が最大となるときの温度である。また必要に応じて、フィルムの経時的な収縮を防止する効果を上げるために、延伸後に熱固定を行ってもよい。熱固定温度は特別な制約はないがシワを生

【0054】前記共押出成形により得られた未延伸多層フィルムは、次いでフィルムの縦、横両方向にそれぞれ延伸倍率2〜5倍、好ましくは2.5〜4.5倍に、縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比が1.1〜1.5の範囲で、好ましくは1.1〜1.3の範囲で、二軸延伸する。該延伸倍率が2倍未満では、フィルムの強度が不足したり、カット性が不十分となったりするし、また5倍より大きいと、延伸性が低下し、破断もしくはフィルムに延伸ムラができるので、また、該縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比が1.1未満ではフィルムのカット性が悪くなり、1.5を超えると、フィルム性能のパラメータが悪くなるので、いずれの場合も望ましくない。

【0055】本発明の好ましい態様であるチューブラー同時二軸延伸の場合は、前記未延伸多層フィルムをそのまま加熱し、例えば、延伸ロールの周速度を変化させることによりフィルムの引取方向、すなわち縦方向に延伸させ、これと同時にフィルムの内部に空気を吹き込んでチューブ状のフィルムの径を変化させることにより、横方向に延伸させる。この際、縦、横両方向の延伸倍率および縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比を前述の範囲とすればよい。また、バブル内圧については、バブルの径に依存するので一概に言うことはできないが、ゲージ荷重で表わして好ましくは1.5〜7 kgG、より好ましくは2〜5 kgGの範囲とすることが望ましい。なお、バブル内圧(mmHg)と上記ゲージ荷重(kgG)との間には次式(I)の関係が存在する。

【0056】

【数1】

じない温度とすることが好ましく、通常40〜100℃、好ましくは40〜70℃、より好ましくは40〜60℃の範囲で行うのが好適である。

【0059】本発明の好ましい態様では、前記延伸温度および熱固定温度が上述の適正温度より高い場合は、チューブの径の安定性が悪くなるおそれがあり、前記延伸温度が上述の適正温度より低い場合は、中間層に使用されるポリプロピレン系樹脂の主成分である、前記プロピレン単独重合体が予熱不十分のために延伸困難となり、フィルムの破断が起こり易くなり、いずれの場合も望ましくない。また、前記熱固定温度が上述の適正温度より低い場合は、得られたフィルムが経時的に収縮し、寸法安定性に劣るようになるおそれがある。

【0060】なお、本発明では、前記未延伸多層フィルムの延伸処理に際して、前記チューブラー方式の同時二軸延伸法の他に、テンカー方式の同時二軸延伸法や逐次二軸延伸法も適用できる。この場合、延伸温度や熱固定温度は上記に準じて選定すればよい。本発明においては、この延伸工程を実施することにより、フィルムのカット性が大幅に向上し、ノコギリ刃により所望の長さ

怪い力で切ることができる。

【0061】本発明の食品包装用フィルムの全体厚みは、被包装物の種類、形態等により適宜選択されるべきであるが、一般的には5～50μmの範囲、好ましくは5～30μmの範囲、さらに好ましくは8～25μmの範囲である。食品包装用フィルムの全体厚みが50μmより大きいと、フィルム切断時の引張強度が大きくなりすぎ、ラップフィルムの用途には不適である。また全体厚みが5μmより小さいと、フィルムの腰の強さがなくなり、シワになり易く、ラップフィルムに適さない。

【0062】また、中間層のプロピレン単重合体を主成分とするポリプロピレン系樹脂層の厚み比率は、フィルム全体厚みに対し、10～90%、好ましくは15～80%である。中間層の厚みが全体厚みの10%より小さいと、該中間層を構成する前記プロピレン単重合体を主成分とするポリプロピレン系樹脂本来の耐熱性、機械強度等を発揮することができない。また90%より厚いと、両表面層のエチレン系樹脂層の厚みが薄くなりすぎ、共押出成形によって均一に中間層を覆うことが困難になる。また、接着層の厚みとしては特に制限はなく、両表面層と中間層とを接着するという役割層としての機能を損なわない範囲で、上述したフィルム全体厚みや中間層の厚み比率が満足されるように適宜決定さればよい。通常、0.5～15μm程度が好ましい。

【0063】以上のようにして得られる本発明の食品包装用フィルムは、(1)中間層のポリプロピレン系樹脂の主成分として、プロピレン単重合体を使用し、中間層の厚み比率をフィルム全体厚みに対し10～90%にすることにより、耐電子レンジ特性、すなわち、耐熱性を付与していること、(2)両表面層を構成するエチレン系樹脂として、前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)に前記ポリブテン(B)を添加することにより、粘着性を付与していること、(3)両表面層を構成するエチレン系樹脂として、前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)に前記可塑剤(C)を添加することにより、防曇性を付与するとともに、前記ポリブテン(B)の配合から来る紙管からの引き出し性の悪化を防止していること、および

(4)両表面層のエチレン系樹脂の調製に際し、液状の前記ポリブテン(B)および可塑剤(C)を予め均一に混合し、続いて該混合溶液を前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)に直接添加して熔融混練することにより、前記ポリブテン(B)および可塑剤(C)を予め、前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)に混練したマスターバッチを使用する場合の成形不良の問題を解消し、成形安定性を付与していること、の他に、本発明の好ましい態様では、さらに(1)両表面層を構成するエチレン系樹脂の主成分である前記低密度ポリエチレン系樹脂(A)としてシングルサイト触媒を用いて製造された前記直鎖状低密度ポリエチレン(a1)を使用することにより、柔軟性とともに透明性を付与していること、および(2)

中間層を構成するポリプロピレン系樹脂として、主成分のプロピレン単重合体に結晶性プロピレン-α-オレフィンランダム共重合体を添加することにより、両表面層と中間層との接着性を向上させるとともに、透明性を付与していること、などの特性を有するものである。

【0064】本発明の食品包装用フィルムは食品包装用等の種々の包装用途に用いられる。さらに両表面層に先に説明したような方法で自己粘着性を付与することにより、家庭用ラップフィルムとして好適に使用される。

# 【0065】

【実施例】以下、本発明の具体的な態様について実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれら実施例によって何ら限定を受けるものではない。なお、以下の実施例において、得られたフィルムの物性値の測定は下記の方法で行った。

【0066】(1)透明性(ヘイズ)

ASTM D1003に準じた方法で測定した。

【0067】(2)耐熱温度

幅30mm、長さ140mmの短冊状フィルム試験片の上下25mmに紙を当て10gの重りを下げた。続いて、これを熱源下で加熱し、1時間で切れない最高雰囲気温度を10℃刻みで測定した。

【0068】(3)粘着性

80mm幅の2枚のフィルムを軽く重ね合わせ、そのフィルム上を25mm<sup>2</sup>幅、幅150mmのロールにて線圧0.3kg/cm<sup>2</sup>で3回加圧し、5分以内に180度方向に制限する場合に要する力をプッシュスケール(イマダ(株)製、型式:PSM2K)で測定し、最高の荷重(g)を求めた。

# 【0069】(4)引き出し性

紙管に巻かれた、幅300mm、長さ20mのラップフィルムを紙箱に入れ、フィルムの端面をクリップで挟み、クリップを前記プッシュスケールで引っ張り、フィルムを引き出す際の最高荷重(g)を測定した。

【0070】(5)カット性

紙管に巻かれた、幅300mm、長さ20mのラップフィルムを紙箱に入れ、フィルムの端面をクリップで挟み、クリップを前記プッシュスケールで引っ張りながら、フィルムを紙箱の刃に沿って切断する際の最高荷重(g)を測定した。

【0071】(6)臭い

温かいスープ約100ccを収納した陶器皿をフィルムで包み、30分経過後、フィルムを取り外し、フィルムの臭いを嗅覚で評価した。臭いがしないものを○、臭いがするものを×として表わした。

【0072】実施例1

【チューブ状積層未延伸フィルムの製造】スクリーン径がそれぞれ65mmφ、115mmφ、90mmφおよび65mmφの4台の押出機を用いて、それぞれ表1に

示す原料樹脂を熔融混練して得たエチレン系樹脂

(a)、エチレン系樹脂 (b) およびポリプロピレン系樹脂 (c) をこれらの押出機に連結された直径 318 mm の水冷方式 4 種 5 層共押出し用環状ダイより下向きにダイス温度 200℃ で同時に熔融押出した。ただし、外層および内層に用いられる原料樹脂の内、ポリブテン (d) およびアセチル化モノグリセリド (e) については、別に設けたタンク内で該 (d) 成分 / (e) 成分が 2 / 1.5 (重量比) になるように 50℃ で攪拌混合し、均一溶液と成した後、液注入装置を用いて、前記押出機のホッパー下部付近に設けられた注入孔から直接注入した。その際、前記 (d) 成分および (e) 成分の量が表 1 および表 2 に示す組成になるように、前記均一溶液の注入量を調整した。続いて、押し出された熔融チューブ状フィルムを前記環状ダイ直下に取り付けられた、内部に 20℃ の冷却水を循環している円筒状マンドレルの外表面を撾動させながら、外側は 20℃ に保持された水槽を通すことにより水冷して室温に冷却後、引取速度

15 m / 分の条件で引き取り製膜し、外層 [エチレン系樹脂 (a)] / 接着層 [エチレン系樹脂 (b)] / 中間層 [ポリプロピレン系樹脂 (c)] / 接着層 [エチレン系樹脂 (b)] / 内層 [エチレン系樹脂 (a)] の 5 層からなるチューブ状積層未延伸フィルムを得た。このチューブ状積層未延伸フィルムの全体厚みは約 220 μm であり、各層の厚み比は、一方の表面層から約 1 : 1.5 : 1.7 : 1.5 : 1 であった。なお、用いた各原料の組成を表 1 に示す。また、外層、内層、中間層および接着層の原料樹脂として使用したマスターバッチ (MB1) は、あらかじめヘンシェルミキサーを用い、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤と、直鎖状低密度ポリエチレン (a<sub>1</sub>) とを表 1 および表 2 に示す組成割合でドライブレンドすることによって作製したものをを用いた。

【0073】

【表 1】

押出機	層	原料樹脂	
第一押出機 (65mmφ)	外層	エチレン系樹脂 (a)	直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>1</sub> ) 100 重量部 ポリブテン (d) 1.83 重量部 アセチル化モノグリセライド (e) 1.37 重量部 マスターバッチ (MB) <sub>p</sub> 3.7 重量部 〔直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>2</sub> ) 1 重量部、フェノール系酸 化防止剤 0.05 重量部、リン 系酸化防止剤 0.02 重量部〕
第二押出機 (115mmφ)	接着層 (第2、 第4層)	エチレン系樹脂 (b)	直鎖状低密度ポリエチレン (b <sub>1</sub> ) 100 重量部 マスターバッチ (MB) <sub>p</sub> 2.6 重量部 〔直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>2</sub> ) 1 重量部、フェノール系酸 化防止剤 0.05 重量部、リン 系酸化防止剤 0.02 重量部〕
第三押出機 (90mmφ)	中間層	ポリプロピレン系 樹脂 (c)	プロピレン単独重合体 (c <sub>1</sub> ) 100 重量部 低結晶性エチレン-α-オレフィン 共重合体 (c <sub>2</sub> ) 25 重量部 マスターバッチ (MB) <sub>p</sub> 3.2 重量部 〔直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>2</sub> ) 1 重量部、フェノール系酸 化防止剤 0.05 重量部、リン 系酸化防止剤 0.02 重量部〕
第四押出機 (65mmφ)	内層	エチレン系樹脂 (a)	直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>1</sub> ) 100 重量部 ポリブテン (d) 1.83 重量部 アセチル化モノグリセライド (e) 1.37 重量部 マスターバッチ (MB) <sub>p</sub> 3.7 重量部 〔直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>2</sub> ) 1 重量部、フェノール系酸 化防止剤 0.05 重量部、リン 系酸化防止剤 0.02 重量部〕

【0074】前記表1に示す原料としては、下記のものを使用した。

(1) 直鎖状低密度ポリエチレン (a<sub>1</sub>) : 宇部興産 (株) 製 線状低密度ポリエチレン、UBEポリエチレン PE2040F (商品名)、M<sub>125</sub> ; 4.0g/10分、密度: 0.918g/cm<sup>3</sup>

(2) 直鎖状低密度ポリエチレン (a<sub>2</sub>) : 宇部興産 (株) 製 線状低密度ポリエチレン、UBEポリエチレン PE1540F (商品名)、M<sub>125</sub> ; 4.0g/10分、密度: 0.915g/cm<sup>3</sup>

(3) 直鎖状低密度ポリエチレン (b<sub>1</sub>) : 三井化学 (株) 製 線状低密度ポリエチレン、ウルトゼックス2023L (商品名)、M<sub>125</sub> ; 2.3g/10分、密度: 0.920g/cm<sup>3</sup>

(4) プロピレン単独重合体 (c<sub>1</sub>) : (株) グランドポリマー製 ホモポリプロピレン、F1013WH (商

品名)、メルトフローレート (230℃、2.16kg/荷重) ; 2.5g/10分、密度: 0.900g/cm<sup>3</sup>

(5) 低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体 (c<sub>2</sub>) : 三井化学 (株) 製エチレン-ブテン-1共重合体、タフマーA4085 (商品名)、M<sub>125</sub> ; 4.0g/10分、密度: 0.890g/cm<sup>3</sup>、ピカント軟化点: 55℃

(6) ポリブテン (d) : 日本油脂 (株) 製 低分子量ポリブテン、ニッサンポリブテン10N (商品名)、数平均分子量: 1000

(7) アセチル化モノグリセライド (e) : 理研ビタミン (株) 製 グリセリンジアセトモノラウレート、ボエムG002 (商品名)

(8) フェノール系酸化防止剤: チバガイギー社製 イルガノックス1076 (商品名)

(9) リン酸化防止剤：クラリアントジャパン社製 PEPQ (商品名)

【0075】〔延伸フィルムの製造〕続いて、前記未延伸フィルムをチューブロー二軸延伸装置に導き、該装置の入口付近に設けられた環状赤外線ヒーターで外側から加熱して延伸温度を110℃とする一方、チューブ状フィルム内部に加圧空気を送り込んでバブル内圧（ゲージ荷重）を2.2kgGに調整するとともに、低・高速ニップロールの周速比の調整によって縦方向に4.5倍、横方向に4.0倍の延伸倍率で膨張延伸を行なった。したがって、縦方向延伸倍率／横方向延伸倍率の比は1.125であった。このようにして得られたチューブ状延伸フィルムを折り畳んで前記延伸装置から引き出し、さらに熱固定装置に導き、50℃の熱風を噴射して8秒間熱固定を行なった。このフィルムの厚みは12.0μmであった。さらに、このフィルムの透明性（ヘイズ）、耐熱性、粘着性、引き出し性、カット性および臭いを前述の方法で評価した。その評価結果は、表3に示す通りであった。

#### 【0076】実施例2

押出機	層	原料樹脂
第二押出機 (115mmφ)	接着層 (第2、 第4層)	ポリプロピレン系 樹脂 (f)
		結晶性プロピレン-α-オレフィン ランダム共重合体 (f <sub>1</sub> ) 100 重量部
		低結晶性エチレン-α-オレフィン 共重合体 (c <sub>2</sub> ) 25 重量部

【0079】なお、前記表2に示す結晶性プロピレン-α-オレフィンランダム共重合体 (f<sub>1</sub>) としては、(株) グランドポリマー製プロピレン-エチレンランダム共重合体 (PP F232DC (商品名)、密度；0.905g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート (230℃、2.16kg荷重)；2.7g/10分、エチレン含有量；4.0重量%、ビッカ軟化点；123℃、冷キレイン可溶部量 (20℃)；9.4重量%) を用いた。

#### ※【0080】比較例1

中間層を構成するポリプロピレン系樹脂 (c) の主成分として使用するプロピレン単独重合体 (c<sub>1</sub>) 100重量部に代えて前記結晶性プロピレン-α-オレフィンランダム共重合体 (f<sub>1</sub>) 100重量部を用いたこと以外は、実施例1と全く同様にしてフィルムを成形した。そのフィルムの性能などの評価結果を表3に示す。

#### 【0081】

#### 【表3】

実 施 例 番 号	測 定 項 目							
	フィルム厚み (μm)	延伸倍率 (縦×横)	ヘイズ (%)	耐熱温度 (℃)	粘着性 (g)	引き出し性 (g)	カット性 (g)	臭い
実施例1	12	4.5×4.0	0.3	170	2.2	120	240	○
実施例2	12	4.5×4.0	0.3	170	2.3	150	240	○
実施例3	12	4.5×4.0	0.3	170	2.3	140	220	○
比較例1	12	4.5×4.0	0.3	150	2.3	130	240	×

【0082】上記表3から明らかなように、比較例1において得られたフィルムの耐熱性は150℃であり、実施例1～3の場合（耐熱性は170℃）に比べ劣るものであった。

#### 【0083】

【発明の効果】本発明の食品包装用フィルムは、両表面

\* 別に設けたタンク内で予め調整するポリブテン (d) とアセチル化モノグリセライド (e) の混合割合を重量比で該 (d) 成分／(e) 成分＝2／1.5から該 (d) 成分／(e) 成分＝2／1に変えたこと、および、押出機のホッパー下部付近に設けられた注入孔から注入する、前記 (d) 成分および (e) 成分からなる混合溶液の注入量を調整することによって、外層および内層に用いられる前記 (d) 成分および前記 (e) 成分の添加量を、それぞれ、1.83重量部に変えて2.0重量部、および1.37重量部に変えて1.0重量部にしたこと以外は、実施例1と全く同様にしてフィルムを成形した。そのフィルムの性能などの評価結果を表3に示す。

#### 【0077】実施例3

接着層（第2層および第4層）を構成する原料樹脂として、表1に示す組成のポリエチレン系樹脂 (b) に代えて表2に示すポリプロピレン系樹脂 (f) を用いたこと以外は、実施例1と全く同様にしてフィルムを成形した。そのフィルムの性能などの評価結果を表3に示す。

#### 【0078】

#### 【表2】

中間層を構成するポリプロピレン系樹脂 (c) の主成分として使用するプロピレン単独重合体 (c<sub>1</sub>) 100重量部に代えて前記結晶性プロピレン-α-オレフィンランダム共重合体 (f<sub>1</sub>) 100重量部を用いたこと以外は、実施例1と全く同様にしてフィルムを成形した。そのフィルムの性能などの評価結果を表3に示す。

#### 【0081】

#### 【表3】

層を低密度ポリエチレン系樹脂、ポリブテンおよび可塑剤からなるエチレン系樹脂で構成し、中間層を構成するポリプロピレン系樹脂の主成分としてプロピレン単独重合体を使用し、望ましくは前記両表面層のエチレン系樹脂の調製に際して、前記ポリブテンおよび可塑剤を前記低密度ポリエチレン系樹脂に直接添加することにより、

粘着性、引き出し性、カット性、防曇性および成形安定性に優れ、かつ不快な臭いもなく、さらに耐熱性にも優れ、特に電子レンジ等による加熱時にフィルムの溶け落ちが発生するようなこともない、すなわち耐電子レンジ特性に優れたフィルムである。また、フィルムの全体が\*

\* ポリオレフィン系樹脂で構成されているため、焼却時における有毒ガスの発生もなく、毒性の高い燃焼残渣を生成することもなく環境問題等からも安全性に優れている。したがって、食品包装用のラップフィルムとして好適に使用され得る。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA18 AA21 AA81 AA82 AA85  
AA87 AA88 AC10 AE04 AH04  
BB06 BB08 BC01 BC12  
4F100 AK04A AK04B AK06A AK06B  
AK07C AK09A AK09B AK62  
AK63A AK63B AK65 BA03  
BA06 BA10A BA10B BA25  
CA04 CA06 EH20 EH202  
EJ38 EJ382 GB23 JA07A  
JA07B JA13A JA13B JC00  
JJ03 JL13 YY00A YY00B  
4J002 BB031 BB172 EH046 EJ027  
EP017 EU187 EU197 EW067  
FD026 FD077 GF00 GG02